ГОУ ВПО “САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ”

На правах рукописи

**ИСМАГИЛОВ ДМИТРИЙ РАМАЗАНОВИЧ**

**ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ С ПОСТОЯННОЙ
КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**05.11.11- ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор

Онучак Людмила Артемовна

Самара - 2005

2

З

б

6

10

32

49

59

60

69

85

86

101

ПО

122

124

143

Введение

1. Обзор литературы ,
	1. Использование стандартных образцов в количественном газо­хроматографическом анализе
	2. Методы приготовления стандартных образцов
	3. Использование газовой экстракции для приготовления стан­дартных образцов
	4. Газовая экстракция в реакционных системах
2. Использование межфазного распределения в проточной системе “жидкость - газ” для получения газового потока, содержащего по­стоянные концентрации летучих предельных и ароматических угле­водородов
	1. Получение газового потока летучих углеводородов с исполь­зованием проточной системы “жидкость - газ”
	2. Исследование системы последовательно соединенных сосудов для получения газового потока предельных и ароматических углеводородов
3. Получение газовых потоков с постоянной микроконцентрацией не­органических газов и их использование для количественного газо­хроматографического анализа
	1. Получение газовых потоков сероводорода
	2. Получение газовых потоков диоксида серы
	3. Получение газовых потоков кислорода Выводы

Список использованной литературы Приложения

**Актуальность работы.** Точность количественного газохроматографиче­ского анализа в значительной степени определяется тщательностью приготов­ления и использования стандартных образцов. При анализе летучих соединений и агрессивных газов важной задачей является совершенствование существую­щих и создание новых способов приготовления газовых смесей известного со­става. Для получения таких смесей используют как статические, так и динами­ческие методы. Эти методы требуют использования сложного аппаратурного оформления, что обуславливает высокую стоимость как готовых стандартных газовых смесей, так и устройств для их получения. Впервые наиболее простой и доступный метод приготовления стандартных газовых смесей предложил Фо- рина (Forina) [1]. Данный метод основан на пропускании инертного газа через сосуд, содержащий раствор нелетучего неорганического вещества в летучем растворителе с химической реакцией в жидкой фазе. В своих работах Форина рассматривал только вариант системы последовательно соединенных сосудов при одинаковом начальном распределении исходного вещества в сосудах и не исследовал варианты работы системы с сосудами различной конструкции. Ав­тор не задавался целью разработать наиболее эффективный и экономичный спо­соб, позволяющий при меньшем расходе реагентов получить большее количест­во газовой смеси со стабильным составом. Нами была предпринята попытка усовершенствовать и расширить работу данного метода и использовать его для приготовления газовых смесей с постоянной концентрацией как органических так и неорганических компонентов.

Работа выполнялась при поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция» (проект № ИО 588).

**Цель работы.** Разработка нового динамического способа получения газо­вых смесей с постоянной концентрацией летучих органических и неорганиче­ских соединений, основанного на непрерывной газовой экстракции из жидкой фазы в проточных и реакционных системах различного типа и характеризующе­гося большей продолжительностью постоянства состава газового потока.

h

**Задачи исследования:**

1. Экспериментальное исследование влияния различных факторов (тем­пература, скорость потока и др.) на концентрацию летучего органического со­единения в газовом потоке на выходе проточной многоступенчатой экстракци­онной системы “*раствор летучего вещества в малолетучей жидкости - инертный газ*” и оптимизация условий реализации процесса для проведения градуировки газохроматографической аппаратуры.
2. Теоретическое и экспериментальное исследование непрерывной газо­вой экстракции неорганических газов (сероводород, диоксид серы, кислород) в многоступенчатых реакционных системах.
3. Разработка новых способов и устройств получения постоянных кон­центраций веществ в потоке газа, основанных на барботажном контакте газово­го потока с порциями раствора летучих веществ в малолетучем растворителе.
4. Сопоставление предлагаемых способов получения постоянных концен­

траций летучих веществ в газовом потоке с другими способами приготовления стандартных газовых смесей. .

**Научная новизна.** Разработаны и экспериментально изучены новые спо­собы получения газовых потоков с постоянными концентрациями предельных и ароматических углеводородов, а также сероводорода, диоксида серы и кислоро­да, основанные на непрерывной газовой экстракции в проточных системах *«раствор летучего вещества в малолетучей жидкости* — *инертный газ*» и ре­акционных проточных системах “*раствор нелетучего вещества в малолетучей жидкости - инертный газ*”. Разработано теоретическое описание процесса

многоступенчатой непрерывной газовой экстракции сероводорода и диоксида серы из водных растворов сульфида натрия и сульфита натрия потоком инерт­ного газа при произвольном начальном распределении солей в сосудах.

т

р

**Практическая значимость работы:**

* разработаны способы получения газовых смесей с постоянным составом ле­тучих углеводородов, сероводорода, диоксида серы и кислорода для градуи­ровки газовых хроматографов и других газоаналитических приборов;
* разработан и изготовлен опытный образец устройства для реализации нового способа, который успешно прошел испытания на ЗАО СКБ “Хроматэк”;
* с использованием нового способа получения газовых смесей с постоянным составом летучих веществ разработаны методики градуировки газовых хро­матографов для выполнения измерений массовой концентрации индивиду­альных парафиновых углеводородов Сб-Сю в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах (ПНД Ф 13.1:2:3.24-98) и при вы­полнении измерений массовой концентрации предельных углеводородов С 1-С ю (суммарно), непредельных углеводородов С2-С5 (суммарно) и арома­тических углеводородов (бензола, толуола, этилбензола, ксилолов, стирола) при их совместном присутствии в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах (ПНД Ф 13.1:2:3.25-99).

На разработанные способ и устройства получения постоянной концентра­ции летучих соединений в потоке газа получены заявления о выдаче патентов РФ №2004115995 от 25.05.04. и №2004118863 от 22.06.04.

**Выводы**

1. Разработан новый способ получения газовых потоков с постоянным в течение длительного времени содержанием *органических и неорганических летучих веществ,* основанный на непрерывной газовой экстракции в проточ­ных и реакционных системах “*малолетучая жидкость* — *инертный газ*”. На основании сравнения различных вариантов реализации этого процесса уста­новлено, что наиболее оптимальной в аппаратурном оформлении, простоте эксплуатации и прогнозируемости состава потока является устройство, со­стоящее из трех последовательно соединенных сосудов.
2. Проведено сопоставление экспериментальных данных с теоретиче­ским описанием процесса равновесной непрерывной газовой экстракции в проточной трехступенчатой системе “*раствор летучего органического веще­ства в малолетучей жидкости* — *инертный газ*” и показано их хорошее соот­ветствие при используемых скоростях барботирования инертного газа. Уве­личение периода времени постоянства состава газового потока на выходе из системы наблюдается при превышении концентрации летучего вещества в первом сосуде на 25%.
3. Изучено влияние концентрации нелетучих веществ (сульфид натрия и сульфит натрия), pH раствора и температуры на процесс непрерывной газо­вой экстракции (азот) сероводорода и диоксида серы в трехступенчатой про­точной системе с реакцией гидролиза. Установлено, что увеличение концен­трации соли не приводит к пропорциональному увеличению концентрации сероводорода и диоксида серы в газовом потоке. При изменении pH раствора сульфида натрия *(См~* 0.0128 моль/л) от 7.0 до 11.9 концентрация сероводо­рода в газовом потоке уменьшается от 644 до 2.7 ppm. При изменении pH раствора сульфита натрия (Суц=0.67 моль/л) от 5.2 до 5.8 концентрация ди­оксида серы в газовом потоке уменьшается от 195.4 до 11.2 ppm. Точность поддержания температуры в проточных реакционных системах должна со­ставлять ±0.05°С.
4. Предложена идеальная (равновесная) модель непрерывной газовой экстракции сероводорода и диоксида серы в проточной реакционной много­ступенчатой системе при произвольном начальном распределении в жидкой

фазе гидролизующейся соли в сосудах и неидеальности раствора электроли­та. Сопоставление теоретической модели с экспериментальными данными показывает возможность использования предложенной модели для прогно­зирования концентрации летучего компонента в газовом потоке на выходе реакционной системы.

1. Изучено влияние скорости потока, концентрации пероксида водоро­да, концентрации ионов Fe3+ и pH раствора на процесс непрерывной газовой экстракции кислорода в трехступенчатой реакционной системе, содержащей водные растворы пероксида водорода в присутствии малых количеств ионов

FeJ+. Установлено, что квазиравновесное межфазное перераспределение ки­' о

слорода наблюдается при малых скоростях потока гелия (до 5 см /мин). Кон­центрация кислорода в газовой фазе прямо пропорциональна концентрации пероксида водорода и резко увеличивается от 0.05 до 0.5 % об. при измене­нии pH раствора от 2 до 12.

1. Проведено сопоставление разработанного способа приготовления газовых смесей предельных и ароматических углеводородов, основанного на непрерывной газовой экстракции (три последовательно соединенных сосуда) е диффузионным методом получения стандартных газовых смесей (генератор “Микрогаз”). Относительная погрешность приготовления парогазовых сме­сей с помощью разработанного нами способа и генератора “Микрогаз” прак­тически одинакова и составляет не более 8%. Преимуществом разработанно­го устройства получения газовых потоков с постоянными концентрациями летучих веществ является простота эксплуатации, быстрый выход на равновесный режим и возможность приготовления многокомпонентных газовых смесей.

